

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 8月 4日

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第220991号

出 願 人

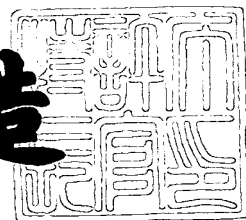
Applicant(s):

三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社

2000年 8月18日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3065756

【書類名】 特許願

【整理番号】 M99039

【提出日】 平成11年 8月 4日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L 77/00

【発明の名称】 耐候性の改良されたポリアミド樹脂組成物及びそれを用いた成形品

【請求項の数】 11

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三菱エンジニアリングプラスチック株式会社 技術センター内

 【氏名】 浦部 宏

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三菱エンジニアリングプラスチック株式会社 技術センター内

 【氏名】 広野 正樹

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三菱エンジニアリングプラスチック株式会社 技術センター内

 【氏名】 山宮 和夫

【特許出願人】

 【識別番号】 594137579

 【氏名又は名称】 三菱エンジニアリングプラスチック株式会社

 【代表者】 福谷 秀夫

【代理人】

 【識別番号】 100103997

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 長谷川 曉司

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 035035

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9406243

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 耐候性の改良されたポリアミド樹脂組成物及びそれを用いた成形品

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) ポリアミド 6 樹脂及び／又はポリアミド 6 6 樹脂 20～90 重量％と、(B) 芳香族ポリアミド樹脂 10～80 重量％とからなる混合ポリアミド樹脂 100 重量部に対し、(C) 無機充填材 0～300 重量部、(D) ヒンダードフェノール 0.05～5 重量部を配合してなり、該芳香族ポリアミド樹脂が、パラキシリレンジアミン 10～50 モル％とメタキシリレンジアミン 50～90 モル％とを含む混合ジアミンと脂肪族ジカルボン酸との重縮合反応より得られるポリアミド樹脂であることを特徴とするポリアミド樹脂組成物。

【請求項 2】 (A) ポリアミド 6 樹脂及び／又はポリアミド 6 6 樹脂の相対粘度が、1.8～3.5 であることを特徴とする請求項 1 に記載のポリアミド樹脂組成物。

【請求項 3】 混合ジアミンが、パラキシリレンジアミン 20～45 モル％とメタキシリレンジアミン 55～80 モル％を含む混合ジアミンであることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のポリアミド樹脂組成物。

【請求項 4】 脂肪族ジカルボン酸が α 、 ω -直鎖脂肪族ジカルボン酸であることを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載のポリアミド樹脂組成物。

【請求項 5】 脂肪族ジカルボン酸が、炭素数 6～12 の脂肪族ジカルボン酸であることを特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載のポリアミド樹脂組成物。

【請求項 6】 (B) 芳香族ポリアミド樹脂の相対粘度が、1.6～3.0 であることを特徴とする請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載のポリアミド樹脂組成物。

【請求項 7】 (C) 無機充填材がガラス繊維、タルクまたはマイカからなる群から選ばれた無機充填材であることを特徴とする請求項 1 ないし 6 のいずれかに記載のポリアミド樹脂組成物。

【請求項 8】 (A) 成分の全量がポリアミド 6 樹脂である請求項 1 ないし 7

のいずれかに記載のポリアミド樹脂組成物。

【請求項 9】 請求項 1 ないし 8 のいずれかに記載のポリアミド樹脂組成物を成形してなる屋外使用に供するための成形品。

【請求項 10】 請求項 9 において、(A) ポリアミド 6 樹脂及び／又はポリアミド 6 6 樹脂の溶融粘度<(B) 芳香族ポリアミド樹脂の溶融粘度であるポリアミド樹脂組成物を成形してなる成形品。

【請求項 11】 請求項 9 において、(A) ポリアミド 6 樹脂及び／又はポリアミド 6 6 樹脂の溶融粘度>(B) 芳香族ポリアミド樹脂の溶融粘度であるポリアミド樹脂物を成形してなる成型品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリアミド樹脂組成物に関するものであり、詳しくは屋外暴露環境下においても、光沢保持に優れ、かつ表面荒れと色調変化が少ない、自動車や鉄道用外装、建材・住設等の部品に最適な、耐候性の改良されたポリアミド樹脂組成物及びそれを用いた成形品に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

ポリアミド樹脂は、機械的特性、成形加工性、耐薬品性が良好であることを特徴として、自動車部品、機械部品、建材・住設関連部品などに幅広く使用されている。しかし、ポリアミド樹脂は極めて酸化劣化を受けやすく、重合度の低下に伴って、機械的強度の低下、表面の亀裂発生、着色などの好ましくない現象を起こす。特にこの酸化劣化は熱や光によって促進され、屋外暴露ではその使用は制限を受けている。

これらの劣化現象を防止する目的で、ポリアミド樹脂に種々の安定剤を添加することが特開昭 48-93652 号公報、特公昭 63-29823 号公報に開示されている。

しかしこれらの耐候性改良効果は十分満足できるものではなく、さらに改良が望まれている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上述の課題を解決し、熱的物性、機械的特性、表面外観に優れ、特に屋外暴露環境化においても、光沢保持に優れ、かつ表面荒れと色調変化が少ない、耐候性に優れたポリアミド樹脂組成物とそれを用いた成形品を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明は上述の問題を解決するためになされたものであり、その要旨は、(A) ポリアミド6樹脂及び／又はポリアミド66樹脂20～90重量%と、(B) 芳香族ポリアミド樹脂80～10重量%とからなる混合ポリアミド樹脂100重量部に対し、(C) 無機充填材0～300重量部、(D) ヒンダードフェノール0.05～5重量部を配合してなり、該芳香族ポリアミド樹脂が、パラキシリレンジアミン10～50モル%とメタキシリレンジアミン50～90モル%とを含む混合ジアミンと脂肪族ジカルボン酸とから得られるポリアミド樹脂であることとを特徴とするポリアミド樹脂組成物及びそれを用いた成形品に存する。

【0005】

【発明の実施の形態】

以下、本発明につき詳細に説明する。

本発明では(A) ポリアミド6樹脂及び／又はポリアミド66樹脂を使用することが必要である。具体的には、 ϵ -カプロラクタム(以下「CL」と称す)または ϵ -アミノカプロン酸を主原料とし、カプロラクタム単位90モル%以上を有するポリアミド6樹脂がであり、該ポリアミド6樹脂はカプロラクタム単位以外のコモノマー成分からなる単位を含有していても良い。カプロラクタム単位以外のコモノマー成分からなる単位としては、例えば、 ω -ラウロラクタムなどが挙げられる。更には、ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸の等モル塩(以下「AH塩」と称す)を主原料とするポリアミド66樹脂も挙げられ、または該AH塩とCLまたは ϵ -アミノカプロン酸を主原料とした6/66共重合ポリアミドや、これらのポリアミド樹脂をブレンドして用いてもよい。本発明では中でも特

にポリアミド6樹脂を使用するのが好ましい。

また、(A) ポリアミド6樹脂及び／またはポリアミド66樹脂の相対粘度は、98%硫酸中濃度1g/100ml、温度25℃での測定条件で、好ましくは1.8~3.5であり、より好ましくは、2.0~3.2であり、最も好ましくは2.1~3.0である。相対粘度が低すぎると機械的強度が不十分であり、高すぎると成形性が低下する。

本発明における(B) 芳香族ポリアミド樹脂としては、パラキシリレンジアミンを10~50モル%とメタキシリレンジアミン50~90モル%とを含む混合ジアミンと脂肪族ジカルボン酸との重縮合反応より得られるポリアミド樹脂である。

【0006】

混合ジアミンにおいて、パラキシリレンジアミンが10モル%未満であると得られる芳香族ポリアミド樹脂の結晶化速度が小さく、成形性の低下や成形品の結晶化不足による変形や機械的強度の低下を生じやすく、50モル%を越えると得られる芳香族ポリアミド樹脂の融点が高くなりすぎ、成形時の加熱による熱劣化を引き起こしやすく、成形が容易でなくなる。混合ジアミンとしては、より好ましくは、パラキシリレンジアミンを20~45モル%とメタキシリレンジアミンを55~80モル%からなる混合ジアミンであり、最も好ましくは、パラキシリレンジアミンを20~40モル%とメタキシリレンジアミンを60~80モル%とからなる混合ジアミンである。

該混合ジアミンにおけるジアミンとしては、パラキシリレンジアミンとメタキシリレンジアミン以外に脂肪族ジアミン、芳香族ジアミン、及び脂環族ジアミンが挙げられる。パラキシリレンジアミンとメタキシリレンジアミン以外のジアミン割合は、好ましくは全ジアミンの10モル%以下であり、より好ましくは全ジアミンの5モル%以下である。

脂肪族ジアミンとしては、例えばテトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン等が挙げられ、芳香族ジアミンとしては、例えば、メタフェニレンジアミン、パラフェニレンジアミン等が挙げられ、脂環族ジアミンとしては、1,3-ビ

スアミノメチルシクロヘキサン、1, 4-ビスアミノメチルシクロヘキサン等が挙げられる。

【0007】

脂肪族ジカルボン酸としては、好ましくは α 、 ω -直鎖脂肪族ジカルボン酸が挙げられる。脂肪族ジカルボン酸の炭素数は、好ましくは6~12である。脂肪族ジカルボン酸の具体例としては、アジピン酸、コハク酸、グルタル酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸等が挙げられる。

芳香族ポリアミド樹脂においては、脂肪族ジカルボン酸以外に少量の芳香族ジカルボン酸を使用することができる。芳香族ジカルボン酸としては、1, 5-ナフタレンジカルボン酸等が挙げられる。芳香族ジカルボン酸の割合は、好ましくは、全ジカルボン酸の10モル%以下であり、より好ましくは5モル%以下である。

(B) 芳香族ポリアミド樹脂の相対粘度は、96%硫酸中濃度1g/100ml、温度25℃での測定で、好ましくは1.6~3.0であり、より好ましくは1.7~2.9であり、最も好ましくは1.8~2.8である。相対粘度が低すぎると機械的強度が不十分であり、高すぎると成形性が低下する。

本発明における混合ポリアミド樹脂としては、(A) ポリアミド6樹脂及び/またはポリアミド66樹脂と(B) 芳香族ポリアミド樹脂とからなり、(A) ポリアミド6及び/又はポリアミド66樹脂と(B) 芳香族ポリアミド樹脂との比率は20~90重量%/10~80重量%であり、好ましくは25~85重量%/15~75重量%である(但し合計で100重量%として)。ポリアミド6樹脂及び/またはポリアミド66樹脂が20重量%未満であると、得られるポリアミド樹脂組成物の、暴露試験後の変色が大きくなり、また90重量%を越えると、弾性率及び強度が小さくなり好ましくない。

【0008】

また(A) ポリアミド6樹脂及び/又はポリアミド66樹脂と、(B) 芳香族ポリアミド樹脂として、溶融時における粘度が互いに異なるものを使用し、その違いを利用して、得られるポリアミド樹脂組成物の物性に、特徴を与えることが

できる。このポリアミド6樹脂及び／又はポリアミド66樹脂の溶融時における粘度は、通常細管粘度計を用いて測定することができる。この際、例えば溶融粘度が(A)ポリアミド6樹脂及び／又はポリアミド66樹脂<(B)芳香族ポリアミド樹脂であるポリアミド樹脂組成物を用いて成形した成形品表面には、(A)ポリアミド6樹脂及び／又はポリアミド66樹脂がより多く存在しやすく、得られる成形品は物性面で、特に衝撃性及び屋外暴露下における耐変色性に優れており、一方溶融粘度が(A)ポリアミド6樹脂及び／又はポリアミド66樹脂>(B)芳香族ポリアミド樹脂であるポリアミド樹脂を用いて成形した成形品は、高温時における弾性率保持及び屋外暴露下における表面堅牢性に優れる等の特徴を持つ。ポリアミド樹脂組成物にこのような特徴を付与するためには、同一温度及び同一剪断速度の条件下で、大きい方の溶融粘度と小さい方の溶融粘度との比が、好ましくは1.5以上、より好ましくは2.0以上であるように(A)ポリアミド6樹脂及び／又はポリアミド66樹脂と(B)芳香族ポリアミド樹脂とを組み合わせて使用する。

さらに(C)無機充填材としては、周知の無機充填材を使用することができ、形状は特に制限されず、繊維状、板状、針状、球状、粉末等、いずれの形状であってもよい。無機充填材の種類としては、ガラス繊維、炭素繊維、タルク、マイカ、ガラスフレーク、ウォラストナイト、チタン酸カリウムウイスキー、硫酸マグネシウム、セピオライト、ソノライト、ホウ酸アルミニウムウイスキー、ガラスビーズ、バルーン、炭酸カルシウム、シリカ、カオリン、クレー、酸化チタン、硫酸バリウム、酸化亜鉛、水酸化マグネシウムなどが挙げられ、単独または2種以上の混合物として用いることができる。無機充填材としては、好ましくはガラス繊維、タルク、マイカである。

【0009】

該(C)無機充填剤の配合量は、混合ポリアミド樹脂100重量部に対し、0~300重量部である。(C)無機充填剤の配合量が、300重量部を越えると、加工性が低下する。

上記の3成分以外に(D)ヒンダードフェノールを配合することにより、耐候性を向上させることができる。

本発明で使用する(D)ヒンダードフェノールとしては、例えば、3,9-ビス{2-[3-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ]-1,1-ジメチルエチル}-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカン、ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、N,N'-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシナムアミド)、3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-ベンジルフオスフォネート-ジエチルエステル等が例示できる。

(D)ヒンダードフェノールの添加量は、混合ポリアミド樹脂100重量部に対して、0.05~5重量部、好ましくは0.1~3重量部、より好ましくは0.2~2重量部である。添加量が0.05未満であると、耐候性向上への効果が小さく、5重量部より多いと機械的物性の低下が大きくなり、好ましくない。またヒンダードフェノールの、25℃での蒸気圧は、 10^{-6} Pa以下であることが好ましい。蒸気圧が 10^{-6} より大きいと、加工時に揮散しやすくなり、作業性が低下したり、成形品にした際、これらの濃度が低下し、耐候性が低下する恐れがあり、好ましくない。

【0010】

本発明のポリアミド樹脂組成物においては、上記の成分以外に、高分子材料に一般に用いられている各種添加剤、染料、離型剤、滑剤、核剤、などを適宜配合することができる。

本発明のポリアミド樹脂組成物の製造方法としては、通常の方法が採用でき、特に制限はされない。例えば、ポリアミド樹脂、場合によっては無機充填剤、ヒンダードフェノールを、任意の順序で、慣用の装置、例えばベント式押出機またはこれに類似した装置を用いて溶融混練する方法が挙げられる。

該溶融混練して得られたポリアミド樹脂組成物は公知の方法で成形品とすることができ、種々の用途に使用できるが、特に屋外での使用に供される場合に優れた性能を有する。該屋外用途としては、具体的にはフェンダー、バンパー、ホイールキャップ、エアロパーツ、ドアミラーステー、ルーフレール等の自動車用外装部品、鉄道用外装部品、建材・住設等の部品等が挙げられるが、もちろんこれ

らに限定されない。

【0011】

【実施例】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

実施例及び比較例において用いた原料は次のとおりである。

(1) ポリアミド6樹脂：三菱エンジニアリングプラスチックス（株）製品、商品名：ノバミッド（登録商標）100 7 J、相対粘度 2. 2

(2) 芳香族ポリアミド樹脂：下記の参考例で得られた芳香族ポリアミド樹脂

(3) 無機充填材：タルク、林化成（株）製品、商品名：ミクロンホワイト 50 00 A、平均粒径 4. 1 μm

(4) ヒンダードフェノール：3, 9-ビス {2- [3- (3-*t*-ブチル-4-ヒドロ キシー-5-メチルフェニル) プロピオニルオキシ] -1, 1-ジメチルエチル} -2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ [5, 5] ウンデカン、旭電化工業（株）製品、商品 名：アデガスタブ AO-80。蒸気圧 $1. 0 \times 10^{-12}$ pa

(5) ヨウ化銅、日本化学産業（株）製品

(6) ヨウ化カリウム、日本化学産業（株）製品

【0012】

【参考例】

アジピン酸を窒素雰囲気の反応缶内で加熱溶融させた。その溶融ジカルボン酸に、パラキシリレンジアミンを30モル%、メタキシリレンジアミンを70モル%含有する混合キシリレンジアミンを逐次滴下し、生成物の融点を常に上回るように反応温度を保ちつつ攪拌した。滴下終了後、所定の粘度に達するまで攪拌、反応を続け、達した時点で反応缶より排出し、水冷し、ペレット化した。得られた芳香族ポリアミドの融点は258℃、結晶化温度206℃、相対粘度（96%硫酸溶液 1 g / 100 ml）は2. 08であった。

【0013】

以下の実施例及び比較例において、促進劣化試験、表面観察試験は以下の様に

して行った。

(1) 促進劣化試験

70mm×70mm、厚さ3mmの角板を成形し、アイスーパーUVによる光連続照射試験を行った。試験前後の光沢度及び色差変化により耐候性を評価した。試験条件は以下に準じた。

試験条件 光強度：50mW/cm² (295～450nm)

湿度：相対湿度90%以上

温度：63±3℃

試験時間：200時間

(2) 表面観察試験

上記(1)の方法にて得られた促進劣化後の角板を実体顕微鏡で観察し、表面の状態を次の4段階で評価した。

◎：表面荒れがほとんど見られない。

○：表面荒れがわずかに見られる。

△：表面荒れが見られる。

×：表面荒れが著しく見られる。

【0014】

実施例1～2及び比較例1～4

表1に示す各成分を同表に示す量で秤量し、タンブラーで混合後、ベント式押出機により270℃で熔融混練した後、ひも状に押出し、水槽で冷却後、切断、乾燥してペレットを成形した。得られた材料の評価結果を表1に示す。

【0015】

【表 1】

表 1

	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
ナイロン6(重量部)	70	60	10	100	100	100
芳香族ナイロン(重量部)	30	40	90		100	100
タルク(重量部)	1	1	1	1	1	1
ヒンダードフェノール(重量部)	0.67	0.67	0.67			
ヨウ化銅(重量部)						0.06
ヨウ化カリウム(重量部)						0.15
成形性	○	○	△	○	△	△
グロス(60°)						
初期	95.2	97.6	99.6	87.2	100	98.4
200時間照射後	87.4	89.0	58.5	42.1	19.7	57.4
色差	11.6	11.2	22.0	11.9	28.4	35.6
表面状態	◎	◎	△	×	×	△

【0016】

【発明の効果】

本発明のポリアミド樹脂組成物は、ポリアミドが本来有する優れた性質に加えて、屋外暴露環境下においても、光沢保持に優れ、かつ表面の荒れ及び色調変化が少ないため、優れた耐候性が必要とされる、自動車や鉄道用外装部品、建材・住設部品に利用でき、極めて有用なものである。また、本発明のポリアミド樹脂組成物は、成形性にも優れており、各種成形品を製造するのに有利である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 成形性、熱的物性、機械的特性及び表面外観に優れ、特に屋外暴露環境化においても、光沢保持性に優れ、かつ表面荒れが少ない、耐候性に優れたポリアミド樹脂組成物及びそれを用いた成形品を提供すること。

【解決手段】 (A) ポリアミド6樹脂及び／又はポリアミド66樹脂20～90重量%と、(B) 芳香族ポリアミド樹脂10～80重量%とからなる混合ポリアミド樹脂100重量部に対し、(C) 無機充填材0～300重量部、(D) ヒンダードフェノール0.05～5重量部を配合してなり、該芳香族ポリアミド樹脂が、パラキシリレンジアミン10～50モル%とメタキシリレンジアミン50～90モル%とを含む混合ジアミンと脂肪族ジカルボン酸との重縮合反応より得られるポリアミド樹脂であることを特徴とするポリアミド樹脂組成物及びそれを用いた成形品。

【選択図】 無し

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [594137579]

1. 変更年月日 1994年 8月12日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都中央区京橋一丁目1番1号

氏 名 三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社